

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-106081

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| G 0 3 F 7/38              | 5 1 2 |        | G 0 3 F 7/38  | 5 1 2  |
| H 0 1 L 21/027            |       |        | H 0 1 L 21/30 | 5 6 8  |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-289149

(22) 出願日 平成7年(1995)10月12日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 駒田 実

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 栗原 正彰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小西 淳美

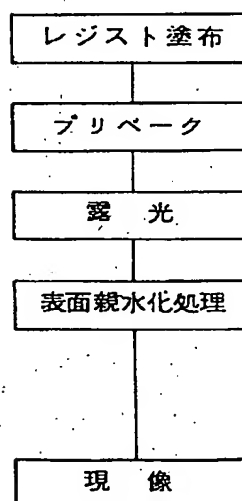
(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57) 【要約】

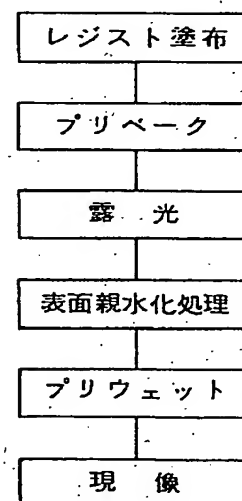
【課題】 リソグラフィーのためのレジストパターンを形成する方法において、現像液のぬれ性の良いレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 基板上に形成されたレジスト表面の現像処理に際して、現像前に、従来のプリウェット処理に加えて、またはプリウェット処理とともに、レジスト表面の親水化処理を行うことにより、現像液のぬれ性の良いレジストパターンを形成でき、その結果、現像ムラやエッチング後の欠陥数を減少する。親水化処理剤としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、イソプロピルアルコール、ジエチルエタノールアミン等が好適に使用できる。

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、リソグラフィーのためのレジストパターンを形成する方法において、パターン露光後、レジスト現像前に表面親水化処理を行うことにより、現像液のレジスト表面に対するぬれ性を向上させることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】 基板がフォトマスク用のガラス基板または当該ガラス基板上に形成されたクロムまたは酸化クロムの薄膜であることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項3】 基板がシリコンウェハーであることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項4】 表面親水化処理は、処理剤として、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、イソプロピルアルコール、ジエチルエタノールアミン溶液から選ばれた親水化処理剤を用いて行うことを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC、LSI、ULSI等の半導体集積回路の製造に用いられるレジストパターンを形成する方法に係り、特に微細かつ高精度・高品質なフォトマスク基板上のレジストパターンまたはシリコンウェハー上のレジストパターン形成方法に関するものである。

【0002】 IC、LSI、ULSI等の半導体集積回路は、酸化、CVD、スパッタリング等の薄膜形成工程と、シリコンウェハー等の被加工基板上にフォトレジストを塗布し、フォトマスクを用いた縮小投影ステッパ等により所望のパターンを露光した後、現像、エッチングを行うリソグラフィー工程やイオン注入等の拡散工程を繰り返すことにより製造されている。

【0003】 このようなフォトリソグラフィー工程により形成されるフォトレジストパターンの最小図形サイズは、半導体集積回路の高速化、高密度集積化に伴い、ますます微細にしてかつ高精度なパターン形成技術が要求されており、そのレジストパターン形成技術においてもあらゆる可能な改良が追求されている。

## 【0004】

【従来の技術】 従来技術によるレジストパターン形成プロセスの流れを、図3に示す。図3に示されるように従来法では、まず被処理基板上にレジストをスピン塗布し、溶媒除去、基板との密着性向上を目的としてレジスト種類に応じてプリベークを行う。冷却後、レジストの種類に応じた所定の照射量で所定波長域の電磁波、例えば、紫外線、所定エネルギーの粒子線あるいは電子線を選択的に照射して露光する。その後、場合によっては水によるプリウェット行程を経て、レジストの種類に応じた現像処理を行い、所望のレジストパターンが形成される。ここで、プリウェットとは、純水またはその直後の

現像に用いられる現像液によるレジスト表面のウェット処理を意味する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来方法では、パターン露光後、現像時にレジスト表面に対する現像液のぬれ性が悪い場合がかなりの場合に出現する。このような場合は、現像液がレジスト表面から弾かれるため、レジスト表面に均一かつ十分な現像液を与えることができない。また、現像方法によっては現像液がレジスト表面に与える物理的ダメージにより現像ムラが生じる場合もある。

【0006】 この結果、現像後のレジスト表面に現像むらが発生し、現像むらは、レジスト寸法の面内ばらつきを大きくすることになる。そのため、基板加工後においても、パターン修正不可能な致命欠陥や、致命欠陥ではないが修正が必要な欠陥数が増大するという問題があった。致命欠陥の場合は、基板の修正が不可能であり、不良品となることはいうまでもない。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、高精度レジストパターンを形成する際の上述の問題点に鑑みてなされたものであり、その要旨とするところは、基板上に、リソグラフィーのためのレジストパターンを形成する方法において、パターン露光後、レジスト現像前に表面親水化処理を行うことにより、現像液のレジスト表面に対するぬれ性を向上させることを特徴とするレジストパターン形成方法、にある。本発明の対象となる基板は、フォトマスク用のガラス基板やその上に形成されたクロムや酸化クロムの薄膜あるいはシリコンウェハー等がある。また、表面親水化処理は、処理剤として、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、イソプロピルアルコール、ジエチルエタノールアミン溶液から選ばれた親水化処理剤を用いて行うことを特徴とするものである。

【0008】 本発明を図1のレジストパターン形成プロセスの流れに基づいて具体的に説明すると、現像前に表面親水化処理のみ（図1（A）の方法）を行う方法あるいは表面親水化処理とプリウェット（図1の（B）の方法）を行う方法とに分けられる。これらの方法により現像後のレジスト表面現像むらを防止し、レジスト寸法の安定性と基板加工後の全欠陥数を減少させる方法を提供することを目的とする。なお、本願でいう、プリウェットとは、純水またはその直後の現像に用いられる現像液でのウェット処理を意味するが、本発明で行う表面親水化処理は、これらの純水や現像液による処理以外の特定の処理を意味するものとする。

【0009】 本発明者らは、リソグラフィーによる高精度微細加工を可能とするレジストパターン形成方法を研究した結果、図1（A）に示すようにパターン露光後、現像前に親水化処理剤を用いて表面親水化処理を行い、疎水性表面を、数Å～1000Åの範囲で溶解させるこ

とで、レジスト表面のぬれ性を良くすること、または図1(B)に示すように表面親水化処理とブリュエットの双方の処理を行うことで、現像むらの発生を抑えることができることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成させたものである。

【0010】ここで、本発明に使用される親水化処理剤には、TMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロキシド）、IPA（イソプロピルアルコール）、ジエチルエタノールアミン等が好適に用いられる。一般に親水化材料としては、構造中に水酸基（ $-OH$ 基）、カルボキシル基（ $-COOH$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）、スルホン基（ $-SO_3H$ ）などの親水基を有する物質の溶液が上げられるが、本発明の実施には、上記のようにレジストや基材に極端な化学作用を及ぼさないものが使用される。

【0011】ここで、本発明に使用される基板としては、リソグラフィーのために使用される基板が対象となる。フォトリソグラフィを例にとれば、低膨張係数の石英ガラスや光学ガラス上に形成された金属や金属酸化物、金属窒化物等の膜が対象となり、半導体の分野では、シリコンウェハーや当該ウェハー上に形成された $SiO_2$ 膜やリソグラフィー処理される種々の拡散層を対象とすることができる。また、液晶表示素子用のガラス基板やその上に形成される遮光クロム層等も対象とできる。

【0012】レジストパターンを形成するレジスト材料として使用されるものには、ポリ桂皮酸系、環化ゴム系、キノン・ジアザイド系等の光硬化型のもの、ポリグリシジルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレートとエチルアクリレートとの共重合型又はクロロメチル化ポリスチレン系のネガ型電子線レジスト、あるいはポリブテンスルホンや $\alpha$ -クロロアクリレート系あるいはノボラック樹脂系のポジ型電子線レジスト、X線やi線のレジスト等も適宜使用できる。これら各種レジスト材料を指定の溶媒で希釈して適宜の粘度で使用するのが好ましい。

【0013】本発明に使用される現像液は、上記レジストの電離放射線による露光後に、ネガ型レジストにあっては未硬化部を、ポジ型レジストでは可溶化部分を溶解する溶剤を、単独で又は組み合わせにより適宜、選択して使用される。

【0014】本発明の主眼は、親水化処理剤をブリュエットに用いることにあり、ブリュエットの方法としては、(1)スプレー法、(2)浸漬法、(3)滴下法、等レジスト表面へ接触する各種の方法を採用することができる。スプレー法は、図2(1)に図示されるように、フォトリソマスク基板を現像装置に装着して緩やかに回転させながら親水化処理剤をノズルからレジスト表面へスプレーする方法であり、浸漬法は、図2(2)に図示されるように、現像装置に装着されたフォトリソマスク基板に親水化処理剤を適用するが、フォトリソマスク基板が親水

化処理剤に浸漬する程度に現像槽に処理剤を満たすものである。この場合には、親水化処理後には、基板を上昇させて現像液をスプレーし現像することができる。図2(2)では回転浸漬の方法を示しているが、回転に限らず一定周波数で支持台を動揺させるような方法であっても良い。また、滴下法は、スプレー法に類似するものであるが、図2(3)のように、親水化処理剤を滴下する程度に制限して供給するものである。親水化処理の時間は、2～3分から10分程度であれば充分である。

【0015】

【実施例】

（実施例1）以下、本発明の実施例について具体的に説明する。本発明の効果を比較するために、図1(B)に示される本発明によるレジストパターン形成法、および図3に示される従来法によるレジストパターン形成法の比較実験を行った。実施例1では、クロムからなる遮光層と酸化クロムからなる低反射層の2層構造からなるフォトリソマスク基板上に、フォトリソレジスト（ヘキストインダストリー（株）製 AZ5200）をスピン塗布し、溶媒除去、基板との密着性向上を目的として、90℃、10分間のプリベークを行った。ベーク後のレジスト膜厚は、500nmであった。冷却後、加速電圧20KVの電子線を選択的に露光した。続いて、現像装置を用いて、5%ジエチルエタノールアミン水溶液（液温23℃）を用いてスプレー法による表面親水化処理を行った。基板回転は、10rpm、処理時間は約3分間である。合わせて純水によるブリュエットを行った。その後、2.38%TMAH現像液により現像処理を行い、所望のレジストパターンを形成した。このレジストパターンを用いて、ジクロロメタンと酸素の等量の混合ガスにより、ドライエッチングを行いクロム基板を加工した。続いて、レジストを剥離してクロムパターンを形成した。なお、AZ5200はフォトリソレジストではあるが、高い露光量を与えれば、上記のように電子線に対しても感度を得ることができる。

【0016】（比較例1）従来法による比較例1では、実施例1の方法と同一の条件によるが、親水化処理のみを行わなかった。即ち、クロム層と酸化クロムからなる低反射層の2層構造からなるフォトリソマスク基板上に、レジストとして、AZ5200をスピン塗布し、溶媒除去、基板との密着性向上を目的として90℃、10分間のプリベークを行った。ベーク後のレジスト膜厚は、500nmであった。冷却後、加速電圧20KVの電子線を選択的に露光し、純水によるブリュエット、2.38%TMAH現像液により現像処理を行い、所望のレジストパターンを形成した。実施例と同一条件で、ドライエッチングを行った。

【0017】（実施例2）実施例1と同様な評価をシリコン基板について実施した。HMDS（ヘキサメチルジシラザン）で処理したシリコン基板上に、i線レジスト

(東京応化工業(株)製 THMR-iP)をスピン塗布、溶媒除去後、基板との密着性向上を目的として90℃、90秒間のブリベークを行った。ベーク後のレジスト膜厚は、1000nmであった。冷却後、i線用ステッパー(NA=0.57)により、1200mJのi線を照射した。続いてスプレー現像装置を用いて10rpmで基板を回転させつつ、5%ジエチルエタノールアミンにより、3分間の表面親水化処理を行った。合わせてスピン現像装置を用いて純水によるブリウエットを行い、2.38%TMAH現像液により現像処理を行い、所望のレジストパターンを形成した。その後、このレジストパターンを用いて、CF4ガスによるドライエッチングを行い、シリコン基板を加工した。続いてレジストを剥離してシリコンパターンを得た。

【0018】(比較例2)従来法による比較例2では、実施例2の方法と同一の条件によるが、親水化処理のみを行わなかった。すなわち、HMDS処理をしたシリコン基板上に、レジストとして、i線レジストTHMR-iPをスピン塗布し、溶媒除去、基板との密着性向上を目的として90℃、90秒間ブリベークを行った。ベーク後のレジスト膜厚は、1000nmであった。冷却後、i線用ステッパー(NA=0.57)により、1200mJのi線を照射、スプレー現像装置を用いて純水によるブリウエット、2.38%TMAH現像液により現像処理を行い、所望のレジストパターンを形成した。実施例と同一条件でエッチングを行い、シリコンパター

ンを得た。

【0019】実施例1および比較例1により得られた試料のレジスト表面の現像むらを、光学顕微鏡を用いて観察すると同時に、形成されたレジスト寸法の120mm×120mmにおける面内分布を反射型寸法測長機で測定し定量的評価を行った。また、レジストを剥離したクロムパターンをフォトマスク用パターン比較検査機により検査し、100mm×100mmの面内における欠陥サイズが、0.5μm以上の欠陥数、修正可能欠陥数、修正不可欠陥数を計数した。なお、ここで修正不可欠陥とは、ドライエッチングで抜いたホールパターンであって、その概略半分以上の面積がつぶれているものをいうものとする。例として、図4はドライエッチング後のクロムパターンの欠陥部分を示すものであるが、(a)は欠陥のないホールパターンであり、(b)、(c)は修正可能であるが、(d)、(e)、(f)は修正不可の欠陥パターンである。

【0020】その結果は、表1に見られるように、本発明実施例1では、比較例1に比較して、レジスト寸法の面内ばらつきが顕著に改善されるとともに、パターン欠陥数も大幅に減少していることが認められた。これは、レジスト表面のぬれ性が向上した結果、現像液がマスク基板全面に均一に接触する結果、不溶レジストの残存部が減少したためと考えられる。

【0021】

【表1】

|      | レジスト寸法              |                                      | 基板加工後のパターン欠陥検査<br>(欠陥サイズ $\geq 0.5\mu\text{m}$ ) |             |                         |
|------|---------------------|--------------------------------------|--|-------------|-------------------------|
|      | 平均値                 | ばらつき(3 $\sigma$ )<br>120mm $\square$ | 修正可能<br>欠陥数                                      | 修正不可<br>欠陥数 | 全欠陥数<br>100mm $\square$ |
| 実施例1 | 1.945 $\mu\text{m}$ | 0.035 $\mu\text{m}$                  | 5  | 0           | 5                       |
| 比較例1 | 1.950 $\mu\text{m}$ | 0.069 $\mu\text{m}$                  | 38   | 72          | 110                     |

【0022】実施例2および比較例2により得られた試料のレジスト表面の現像むらを、光学顕微鏡を用いて観察すると同時に、6インチシリコン基板上に形成されたレジスト寸法の面内分布を電子顕微鏡で測定し定量的評価を行った。また、レジストを剥離したシリコンパターンをウェハー用パターン比較検査機により検査し、6インチシリコン基板面内における欠陥サイズが、0.1μ

m以上の欠陥数を計数した。

【0023】その結果は、表2に見られるように、本発明実施例では、従来法に比較して、レジスト寸法の面内ばらつきが顕著に改善されるとともに、パターン欠陥数も大幅に減少していることが確認された。

【0024】

【表2】

|      | レジスト寸法              |                                     | 基板加工後のパターン欠陥検査<br>(欠陥サイズ $\geq 0.1\mu\text{m}$ ) |
|------|---------------------|-------------------------------------|--|
|      | 平均値                 | ばらつき(3 $\sigma$ )<br>6 $\sigma$ 仕様値 | 全欠陥数<br>6 $\sigma$ 仕様値                           |
| 実施例2 | 0.053 $\mu\text{m}$ | 0.020 $\mu\text{m}$                 | 3  |
| 比較例2 | 0.055 $\mu\text{m}$ | 0.060 $\mu\text{m}$                 | 42   |

## 【0025】

【発明の効果】本発明はレジストパターンを形成する際に、現像前に親水性溶液を用いて表面親水化処理を行うことで、現像時のむらの発生を抑えることができ、従来方法では得られない高精度かつ高品質なレジストパターンを形成することが可能となった。さらにまた、本発明によれば、疎水性のレジスト表面においても現像むらの発生を抑えた現像が可能であり、微細かつ高精度・高品質なレジストパターンを形成することができる。

【0026】本発明の実施例1では、クロム層を有するフォトマスク基板について、実施例2では、シリコン基板について実施したが、フォトマスク基板、シリコン基板以外の基板においても、同様な効果が得られることは容易に類推できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明によるレジストパターン形成プロセスの流れを示す図である。

【図2】 本発明による親水化処理を行う各種の方法を説明する図である。

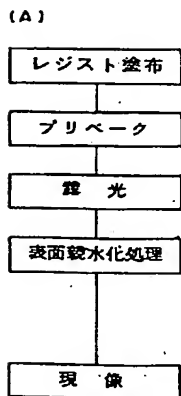
【図3】 従来技術によるレジストパターン形成プロセスの流れを示す図である。

【図4】 修正可能欠陥と修正不可欠陥を説明する図である。

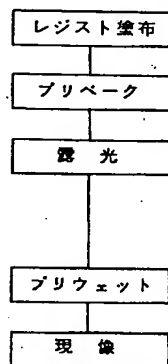
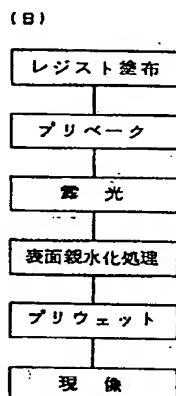
## 【符号の説明】

- 1 現像装置
- 2 フォトマスク基板
- 3 フォトマスク支持台
- 4 回転軸
- 5 親水化処理剤
- 6 スプレーノズル
- 7 現像ノズル
- 8 滴下ノズル
- 9 リンスノズル

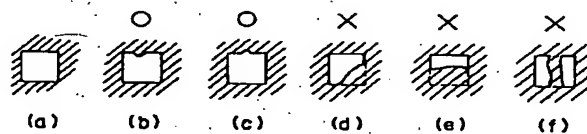
【図1】



【図3】



【図4】



【図2】

